Ueber

o. Amidobenzylparabromanilin

und

Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

königl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Franz Heinen

aus Köln a. Rh.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Ueber

o. Amidobenzylparabromanilin

und

Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

königl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Franz Heinen

aus Köln a. Rh.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Seiner lieben Mutter

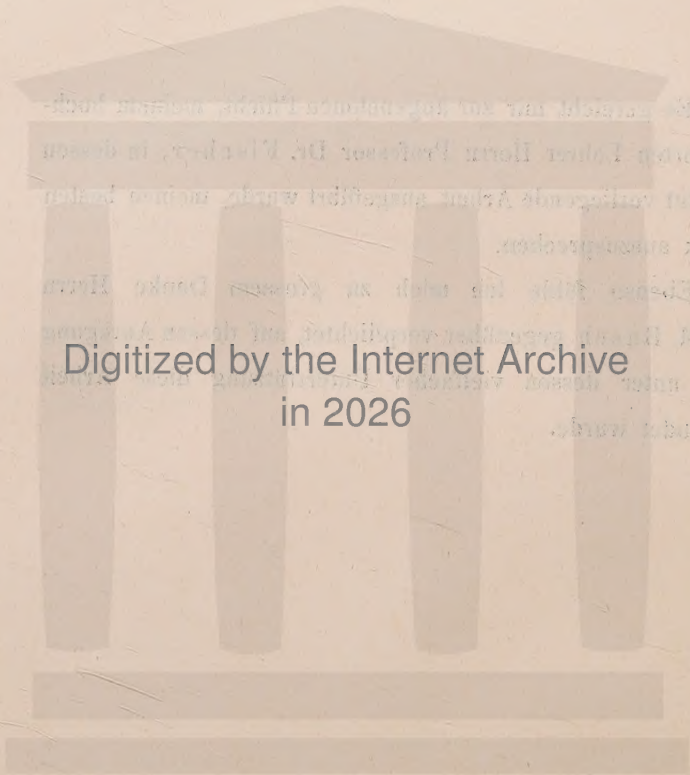
in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Fischer, in dessen Institut vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, meinen besten Dank auszusprechen.

Ebenso fühle ich mich zu grossem Danke Herrn Dr. M. Busch gegenüber verpflichtet, auf dessen Anregung und unter dessen vielfacher Unterstützung diese Arbeit vollendet wurde.



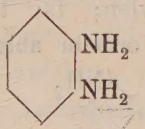
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0022

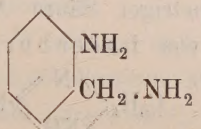
Einleitung.

Betrachtet man die Constitution des o-Amidobenzylamins und seiner Derivate, so erkennt man, dass ein naher Zusammenhang zwischen ihnen und der Reihe der Ortho-Diamine besteht.

Wie nun die o-Diamine betrachtet werden müssen als Benzol, in welchem der Wasserstoff zweier orthoständigen Methingruppen durch die Amidogruppe ersetzt ist, liegen in den o-Amidobenzylaminderivaten o-Diamidoverbindungen vor, in welchen eine Amidogruppe im Kern, die andere in der in Orthostellung befindlichen Seitenkette steht. Die einfachsten Repräsentanten sind demgemäss:



o-Phenylendiamin



o-Amidobenzylamin.

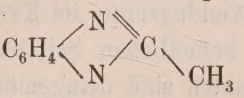
Bei der vorliegenden Arbeit wurde ich nun von dem Gedanken geleitet, Derivate des o-Amidobenzylamins in ihrem Verhalten gegen Aldehyde, Schwefelkohlenstoff, salpetrige Säure und a. zu untersuchen; Untersuchungen, die beim o-Phenylendiamin und dessen Homologen zu einer so grossen Anzahl neuer Verbindungen geführt haben, die schon deshalb ein grösseres Interesse für sich in Anspruch nehmen können, als durch sie unsere Kenntnisse über Stickstoffkohlenstoffringe bedeutend erweitert wurden.

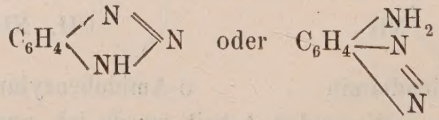
Es sei nun hier zunächst eine kurze Uebersicht gegeben über die vorhin angedeuteten Reaktionen und

Condensationsprodukte des o-Phenylendiamins, soweit dieselben bisher erforscht sind.

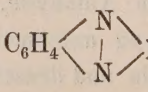
Von Gries und Caro war aus dem Phenylendiamin durch Behandlung mit salpetriger Säure ein brauner Farbstoff erhalten worden[1]) Dieselbe Verbindung erhielt A. W. Hofmann aus Nitrophenylendiamin auf die nämliche Weise, und gibt dieser Forscher folgende Formel an: $C_6H_4N_4O_2$ [2]).

Inzwischen hatten Graebe, Hübner, V. Meyer und Ladenburg die Vermuthung ausgesprochen, dass bei gewisser Stellung der Amidogruppen im Phenylendiamin vorzüglich innere Condensationen stattfinden könnten[3]).

Ladenburg fand dann, dass dies wesentlich für die Orthoreihe gilt, indem dort unter Austritt gewisser Atome innere Condensationen eintreten, für welche keine Analoga in der Meta und Parareihe existiren. So erhielt er aus o-Phenylendiamin durch Einwirkung von Essigsäure Aethenylphenylendiamin  , bei der Einwirkung von salpetriger Säure Amidoazophenylen; für letzteres wurden von Ladenburg folgende Formeln aufgestellt:



Gries bewies dann, dass die Formel in folgender Weise aufgestellt werden müsse:



Auch bei Condensationen der Abkömmlinge des Phenylendiamins mit Aldehyden zeichnet sich die Orthoreihe

1) Phil. Trans. III.

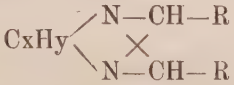
2) Zeitschr. f. Chemie 1867, 278.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX. 1524.

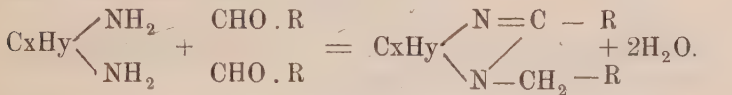
4) Desgleichen XV. 1878.

gegenüber der Para und Metareihe aus; während letztere nämlich ziemlich unbeständig sind und ihre Darstellung zum Theil nicht gelang, liefern erstere wohl charakterisirte Derivate, so dass Ladenburg sich veranlasst sah, diesen Verbindungen den Namen Aldehydine zu geben[1]).

Ladenburg hatte für die Körper dieser Gruppe folgende hypothetische Constitutionsformel aufgestellt:

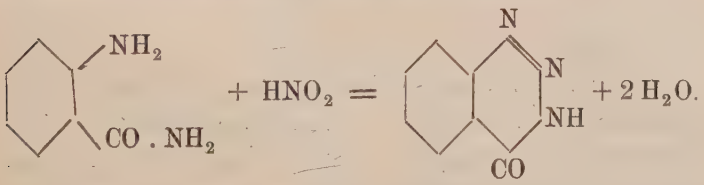


Hinsberg bewies jedoch, dass die Bildung in folgender Weise aufgefasst werden müsse:[2])



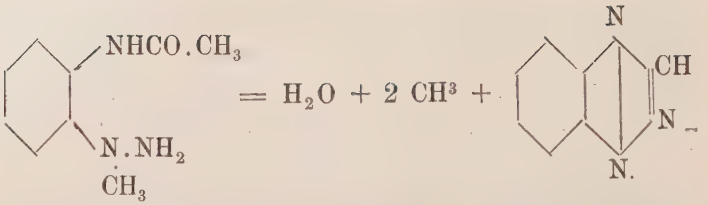
Während nun eine Reihe ähnlicher Verbindungen, bei welchen eine Amidogruppe in der sich in Ortho-Stellung befindenden Seitenkette steht, von Weddige mehrfach ausgearbeitet war, waren die Abkömmlinge des o-Amidobenzylamins bisher noch wenig erforscht.

Im Jahre 1886 wurde von A. Weddige und Finger durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf salzsaures o-Amidobenzamid Benzazimid dargestellt[3]).

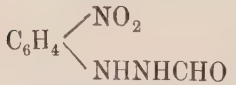
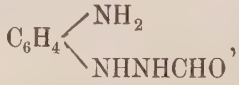


Hempel stellte dann das α-Phentriazin dar, welches dem Abkömmling des in dieser Arbeit besprochenen β-Phentriazins isomer ist[4]).

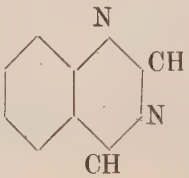
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI. 590.
2) Desgleichen XIX. 2025.
3) Journ. f. pr. Chem. 35. 262.
4) Desgleichen 41. 161.



Bischler erhielt das α-Phentriazin durch Reduction der Formylverbindung des o-Nitrophenylhydrazins [1]).

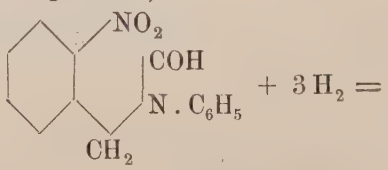
 gibt bei der Reduction zuerst den Amidokörper  , aus welchem durch H_2Oabspaltung und Abgabe von zwei Wasserstoffatomen dann das α-Phentriazin entsteht.

Es wandten sich dann 1889 C. Paal und M. Busch der näheren Untersuchung der hier zu besprechenden Körperklasse zu und zwar zunächst, um zu Abkömmlingen des Chinazolins



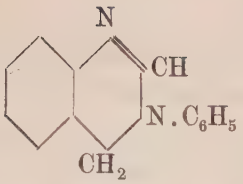
zu gelangen.

So wurden durch Reduction von acylierten o-Nitrobenzylaminderivaten unter Wasserabspaltung und Ringschliessung die entsprechenden monosubstituirten Chinazolinderivate dargestellt [2]). z. B.



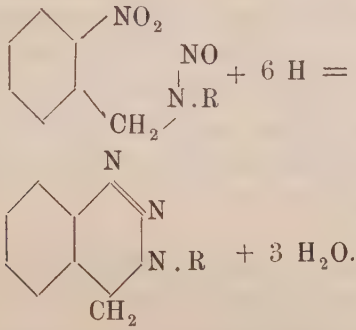
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII. 2806.

2) Desgleichen XXII. 2683.



$+ 3\ H_2O.$

M. Busch[1]) versuchte nun durch Reduction der durch Einwirkung von salpetriger Säure aus den o-Nitrobenzylaminderivaten entstehenden Nitrosamine direkt β-Phendihydrotriazine darzustellen, eine Reaktion, die theoretisch einige Aussicht auf Erfolg bot, wie sich aus folgender Gleichung ergibt.



$+ 3\ H_2O.$

In der erwähnten Abhandlung wurde zunächst das Nitrosamin des Nitrobenzylanilins in den Bereich der Untersuchung gezogen. Die erhaltenen Produkte waren jedoch je nach der Wahl des reducierenden Agens o-Amidobenzylanilin, Phenylindazol oder o-Amidobenzylphenylhydrazin. Dagegen gelang es, aus dem letzterwähnten Produkte durch Oxydation mit salpetriger Säure die gewünschte β-Phentriazinbase zu erhalten. Auf den Verlauf dieser Reaktion soll im theoretischen Theil näher eingegangen werden.

Weiterhin gelang es auch die Synthese dieses Triazins direkt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amido-

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV. 445.

benzylanilin, welche schon von Söderbaum und Widmann[1]) mit negativem Erfolge versucht war, bei Beobachtung gewisser Versuchsbedingungen zu bewerkstelligen[2]).

Dass die Derivate des o-Amidobenzylamins besonders zur Bildung von Condensationsprodukten mit ringförmiger Atomverkettung neigen, zeigt sich schliesslich noch besonders in dem Verhalten derselben gegen Phosgen und Schwefelkohlenstoff, indem hierbei in beiden Fällen sechsgliederige Ringkomplexe vom Typus des Chinazolins entstehen.

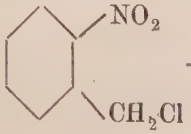
Es tritt darin wieder eine Uebereinstimmung der Reactionen der Derivate des o-Amidobenzylamins mit denjenigen des o-Phenylendiamins zu Tage, indem bei letzteren erst in jüngster Zeit im hiesigen Laboratorium[3]) der gleiche Verlauf der letzt beschriebenen Reactionen, welche in diesem Falle natürlich zu fünfgliederigen Ringkomplexen führen, beobachtet wurde.

---

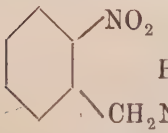
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII. 2188.
2) Desgleichen XXV. 445.
3) Desgleichen XXV. 2832.

Theoretischer Theil.

Orthonitrobenzylchlorid vereinigt sich mit p-Bromanilin unter Austritt von Salzsäure zu o-Nitrobenzylparabromanilin.

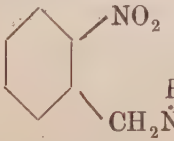


$$+ H_2N \cdot C_6H_4Br(p) =$$



$$+ HCl.$$

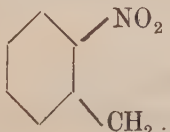
Durch Reduction wird dasselbe in das o-Amidobenzyl-parabromanilin übergeführt.



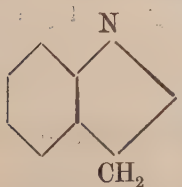
$$+ 6H =$$

$$+ 2\ H_2O.$$

Zugleich bildet sich, wie C. Paal gezeigt hat[1]), als Nebenprodukt bei der Reduction das p-Bromphenylindazol.



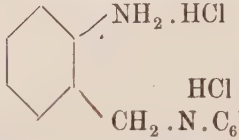
$$+ 3\ H =$$



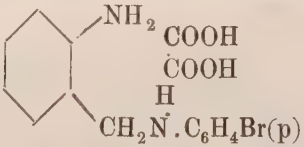
$$+ 2\ H_2O.$$

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV. 965.

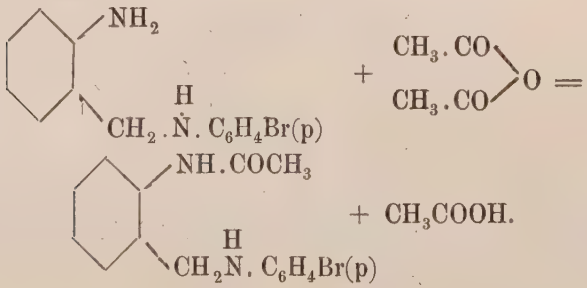
Das o-Amidobenzylparabromanilin bildet durch Anlagerung von zwei Molekülen Salzsäure ein salzsaures Salz, welches jedoch leicht eines dieser Moleküle abgibt.



Das oxalsaure Salz der Base bildet sich, indem sich ein Molekül Oxalsäure an ein Molekül Base anlagert.



Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Amidobenzylparabromanilin entsteht Acetylorthoamidobenzylparabromanilin. Die Reaktion verläuft nach folgender Formel:

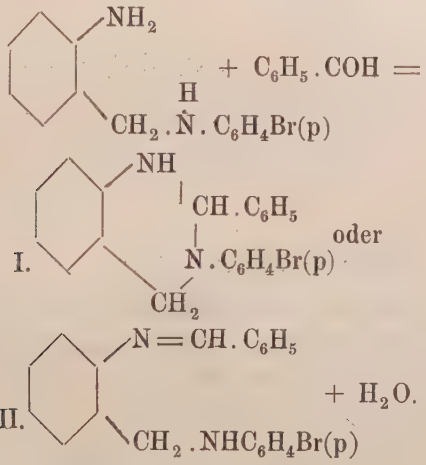


Bei den Alkylorthophenylendiaminen wurden die Acetylverbindungen ebenfalls durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid dargestellt, so das Acetyl o-Aethylphenylendiamin $C_6H_4N_2H_2 \begin{matrix} C_2H_5 \\ CO.CH_3 \end{matrix}$ [1]) Während die Acetylverbindung des p-Phenylendiamins beim Behandeln von Acet

1) J. f. pr. Chem. 39. 200.

p-Nitroanilid mit Eisen und wenig Essigsäure erhalten wurde[1]); und durch Kochen des p-Phenylendiamins mit Eisessig Diacetylphenylendiamin $C_6H_4(NHC_2H_3O)_2(p)$ entstand[2]).

Für die durch Condensation des o-Amidobenzylparabromanilins mit Benzaldehyd entstandene Verbindung konnten zwei Constitutionsformeln aufgestellt werden, in folgender Weise:



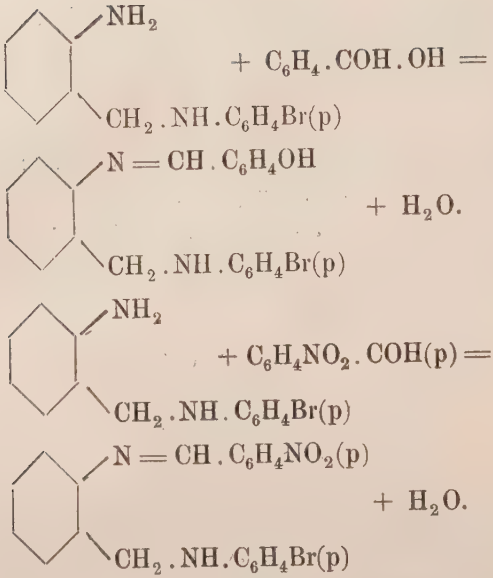
Dass letztere Formel der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung entspricht, ging daraus hervor, dass der Körper, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Benzaldehyd abspaltete, eine Reaktion, die den Benzylidenverbindungen zukommt. Eine Verbindung mit ringförmiger Constitution gemäss Formel I würde sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht haben spalten lassen.

In entsprechender Weise verliefen die Reactionen bei den Condensationen des o-Amidobenzylparabromanilins mit Salicylaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd:

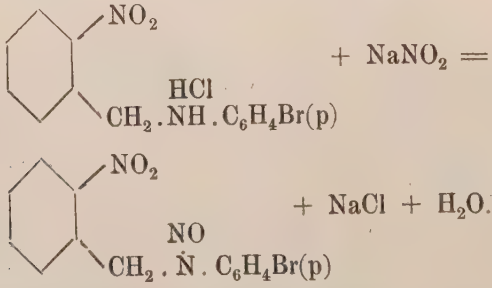
---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII. 343.

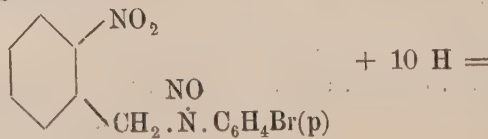
2) Desgleichen, Biedermann, Ledoux. VII. 1533.

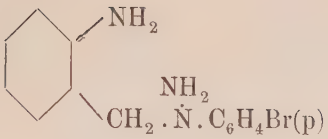


Lässt man auf o-Nitrobenzylparabromanilin salpetrige Säure in geeigneter Weise einwirken, so entsteht o-Nitrobenzylparabromphenylnitrosamin.



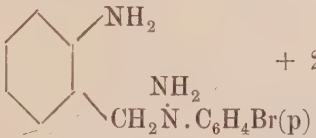
Dieses Produkt wird durch Reduction in das o-Amidobenzylparabromphenylhydrazin übergeführt nach folgender Gleichung:



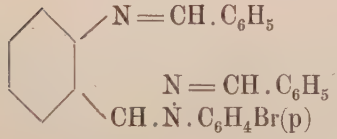


$$+ 3\ H_2O.$$

Bei der Condensation des o-Amidobenzylparabromphenylhydrazins mit Benzaldehyd treten zwei Moleküle des letzteren mit einem Molekül der Base in Reaction nach folgender Gleichung:

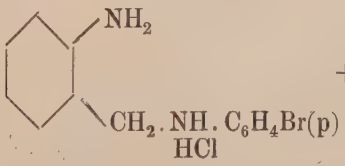


$$+ 2C_6H_5 . COH =$$



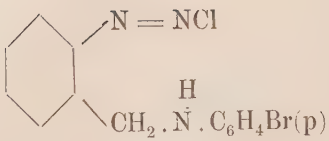
$$+ 2\ H_2O.$$

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures o-Amidobenzylparabromanilin entsteht β-Phenparabromphenyldihydrotriazin. Der Prozess verläuft jedoch nicht glatt; es ist anzunehmen, dass zunächst das Diazochlorid der Amidoverbindung entsteht, welches dann seinerseits durch Salzsäureaustritt in das Triazin übergeführt wird, ein Vorgang, der folgenden Gleichungen entsprechen würde[1]).

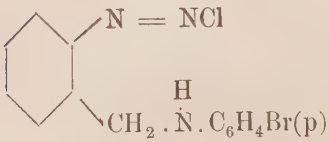


$$+ NOOH =$$

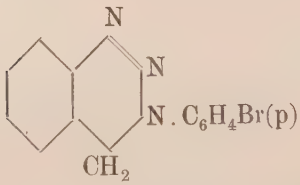
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV. 445.



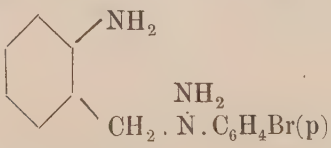
+ 2 H_2 O.



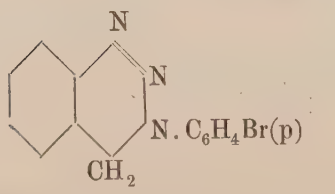
= HCl +



Aus dem o-Amidobenzylparabromphenylhydrazin kann durch Einwirkung von salpetriger Säure unter geeigneten Bedingungen gleichfalls das β-Phenparabromphenyldihydrotriazin erhalten werden. Da jedoch auch hier der Prozess nicht glatt verläuft, so ist nicht anzunehmen, dass derselbe auf einem einfachen Oxydationsvorgang beruht, zumal nach den von E. Fischer[1]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf asymmetrische Hydrazine gemachten Erfahrungen.



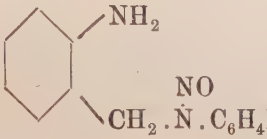
+ O_2 =



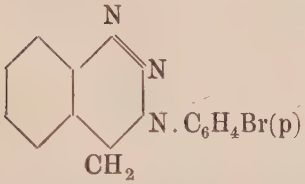
+ 2 H_2O.

1) Ann. Chem. Pharm. 190. 158.

Es muss vielmehr der Verlauf des Prozesses in der Weise erklärt werden, dass sich intermediär das Nitrosamin des o-Amidobenzylparabromanilins bildet und dieses durch Wasserabspaltung in ein Anhydrid das Triazin übergeht.

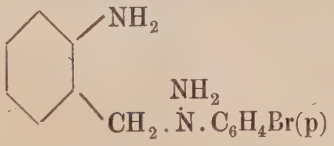


=

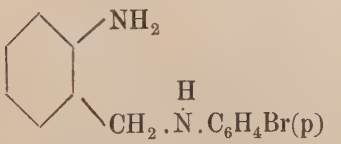


+ H_2O.

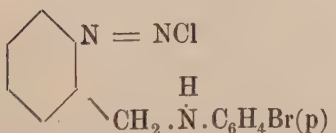
Oder aber, dass zunächst unter dem Einfluss der salpetrigen Säure das Amidobenzylanilin unter Wassereintritt und Abspaltung von Hydroxylamin zurückgebildet wird, aus diesem, wie schon erwähnt, das Diazochlorid entsteht, welches dann seinerseits durch Salzsäureaustritt in das Triazin übergeführt wird, ein Vorgang, der folgenden Gleichungen entsprechen würde[1]).



+ H_2O =

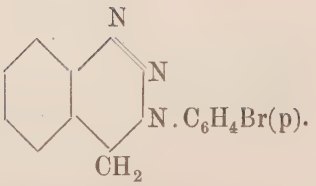


+ NH_2OH

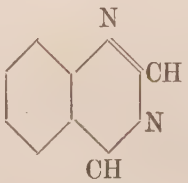


= HCl +

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV. 445.

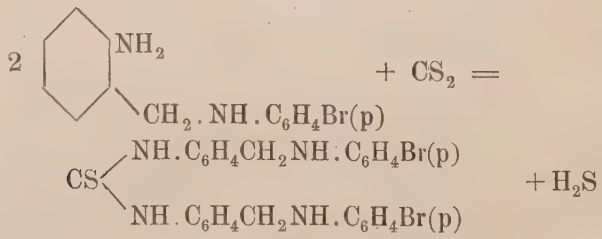


Wie M. Busch[1]) gezeigt hat, bildet das o-Amidobenzylamin sowie auch die Derivate desselben bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff unter Austritt von Schwefelwasserstoff ringförmige Harnstoffderivate, die als Abkömmlinge des Chinazolins



zu betrachten sind.

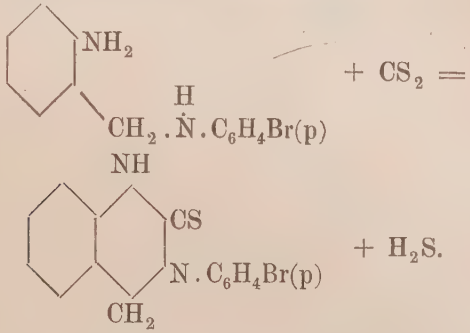
In der That zeigte sich die allgemeine Gültigkeit dieser Reaktion auch bei dem in dieser Arbeit näher untersuchten Derivat des o-Amidobenzylamins. Das entsprechende Chinazolinderivat entsteht, wenn man Schwefelkohlenstoff in geeigneter Weise auf o-Amidobenzylparabromanilin einwirken lässt. Es hätte hierbei auch ein Thioharnstoff von folgender Zusammensetzung entstehen können.



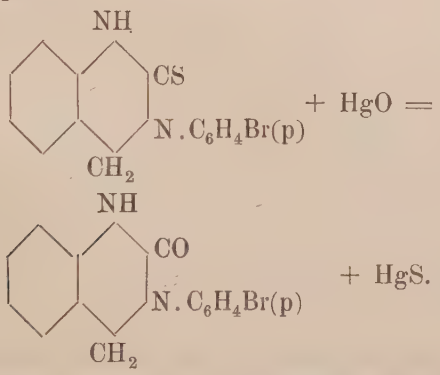
Wie nach der erwähnten Untersuchung von M. Busch

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV. 2853.

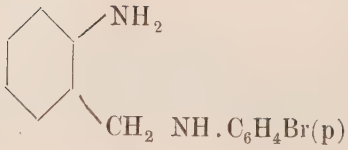
aber vorauszusehen war, erwies sich der entstandene schwefelhaltige Körper als ein p-Bromphenyltetrahydrothiochinazolin, dessen Bildung durch folgende Formelgleichung veranschaulicht werden kann:



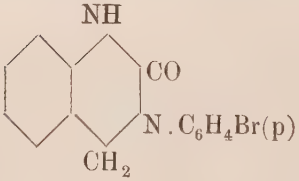
Bringt man nun unter geeigneten Umständen frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit p-Bromphenyltetrahydrothiochinazolin zusammen, so wird das Schwefelatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt und es entsteht p-Bromphenyltetrahydroketochinazolin, während das Quecksilberoxyd in Sulfid übergeht.



Schliesslich wurde das p-Bromphenyltetrahydroketochinazolin auch noch auf andere Weise dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Phosgen auf o-Amidobenzylparabromanilin; unter Salzsäurebildung tritt auch hier Ringschliessung ein.



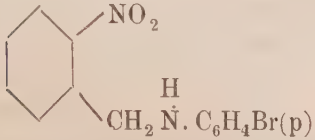
+ $COCl_2$ =



+ 2 HCl

Experimenteller Theil.

o-Nitrobenzylparabromanilin.



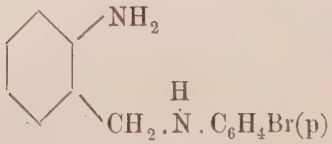
Die Einwirkung von Bromanilin auf Nitrobenzylchlorid verläuft nach den Untersuchungen von C. Paal und Koch[1]) glatt, wenn man Nitrobenzylchlorid mit der für zwei Mol. berechneten Menge Bromanilin in wenig Alkohol löst und sieben Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit wurde allmählich braunroth und nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb eine braunrothe Masse. Diese wurde nun mit concentrirter Sodalösung versetzt, um aus dem salzsauren p-Bromanilin die Base freizumachen, welche nunmehr mit Wasserdampf vollständig übergetrieben wurde; die Beendigung der Operation wurde daran erkannt, dass die übergehende Flüssigkeit keine Trübung mehr zeigte. Die beim Erkalten zum Theil fest werdende Masse, welche im Kolben zurückgeblieben war, wurde zur Entfernung des überschüssigen kohlensauren Natrons wiederholt mit Wasser ausgewaschen und dann in ziemlich viel Alkohol heiss gelöst. Die zuerst klare Lösung trübte sich beim Erkalten, und es schieden sich kleine Oeltröpfchen ab, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden war, worauf dann sofort die Flüssigkeit von dem öligen Produkt in eine Schaale abgegossen wurde, wo das Condensationsprodukt nunmehr in schönen gold-

1) Inaugural Dissertation von Friedr. Koch über Chinazolin und Indazol-Derivate, Erlangen 1891.

gelben Krusten auskrystallisirte. Die Ausbeute betrug 80 % der berechneten Menge.

Das salzsaure Salz dieser Base wurde dargestellt, indem zur alkoholischen Lösung der Base Salzsäure im Ueberschuss gegeben wurde. Alsbald schied sich dann das Salz in glänzenden rhombischen weissen Blättchen ab. Das o-Nitrobenzylparabromanilin ist eine schwache Base und dissoziiren dessen Salze infolgedessen in wässeriger Lösung.

o-Amidobenzylparabromanilin.



Zur Darstellung dieser Base wurde salzsaures o-Nitrobenzylparabromanilin in Eisessig auf dem Wasserbade gelöst und zu der Lösung nach dem Erkalten allmählich innerhalb zwei Stunden Zinkstaub im Ueberschuss zugegeben. Die Temperatur wurde dabei durch Abkühlen stets zwischen 20 und 25° C gehalten. Die erst braun werdende Flüssigkeit wurde bald heller bis sie am Schlusse der Reaktion fast farblos war. Das sich während der Operation abscheidende Zinkacetat war durch Wasser wieder in Lösung gebracht worden. Nach zweistündigem Stehen wurde von dem Zinkstaub abgesaugt und dann die doppelte Menge Wasser zugegeben. Es schied sich dadurch das nebenbei gebildete p-Bromphenylindazol krystallinisch ab. Dasselbe wurde durch Absaugen entfernt und nunmehr aus dem Filtrat vermittelst Natronlauge unter Abkühlung die Amidobase gefällt. Hierbei musste natürlich ein Ueberschuss von Alkali vermieden werden, damit sich kein Zinkhydroxyd abschied. Man erhält auf diese

Weise die Base als schwach gefärbte krystallinische Masse. Bei gutem Verlauf der Reduktion betrug die Ausbeute 75% der berechneten Menge. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Base in schönen weissen Nadeln erhalten, welche den Smp. 104° zeigten[1]). In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin sind sie leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2280 Substanz = 0,4715 gr CO_2 und 0,1015 H_2O.

Für die Formel: $C_{13}H_{13}N_2Br$:

Berechnet:	Gefunden:
56,32% C	56,35% C
4,69% H	4,95% H.

Das als Nebenprodukt gewonnene p-Bromphenylindazol stellte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende weisse Blättchen dar, deren Smp. 146 bis 147° war.

Um das salzsaure Salz der Amidobase darzustellen, wurde zu etwa 1 gr Base die berechnete Menge Salzsäure zugesetzt, dann die Flüssigkeit mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und schnell geschüttelt; hierbei ging der grösste Theil der Base in Lösung. Nun wurde sofort abfiltrirt, worauf sich aus dem Filtrat nach wenigen Sekunden das salzsaure Salz in glänzenden weissen Blättchen abschied. In Wasser löst es sich leicht; wenn gleich etwas dissoziirend, unterscheidet es sich hierin doch von dem salzsauren p-Bromphenylindazol, welches mit Wasser sofort vollständig dissoziirt. In Alkohol ist es leicht löslich, in Aether, Ligroin und Benzol unlöslich. Der Smp. des Salzes liegt bei 93—94°.

1) Friedr. Koch (Inaug.-Dissert. Erlangen 1891) beschreibt die Base, von welcher er eine nur geringe Menge zur Hand hatte, irrthümlich als gelbbraune Nädelchen und giebt deren Smp. bei 166° an.

Die Salzsäurebestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2085 gr Substanz gaben 0,1680 gr AgCl.

Berechnet für ($C_{13}H_{13}N_2BrCl$):		Gefunden:
HCl:	20,47	20,85 %.

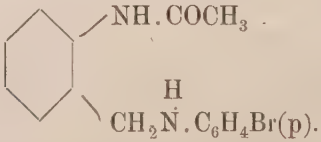
Beim Versetzen einer ganz concentrirten heissen alkoholischen Lösung des o-Amidobenzylparabromanilins mit der berechneten Menge Oxalsäure wird das oxalsaure Salz dieser Base erhalten, indem sich dasselbe in mikroskopisch kleinen schwach gelben Prismen ausscheidet. Dieselben wurden mit Aether ausgewaschen. Bei 112° scheint sich das Salz zu versetzen, es schmilzt vollständig bei 127°. In Alkohol ist das Salz ziemlich löslich. In Wasser ist es fast unlöslich, beim Erhitzen bis zum Kochen zersetzt es sich.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2245 gr Substanz gaben 16,2 cbcm N bei 737 mm Barometerstand und 20° C.

Berechnet für ($C_{15}H_{15}O_4N_2Br$):		Gefunden:
N	7,63	8,00 %.

Acetylorthoamidobenzylparabromanilin.



o-Amidobenzylparabromanilin wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid acht Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die gelb gefärbte Flüssigkeit wurde sodann kalt in überschüssige Sodalösung gegossen, wobei die Acetylverbindung flockig weiss ausfiel; sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt und stellte kleine weisse Prismen dar. Dieselben sind in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Aether schwer löslich, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

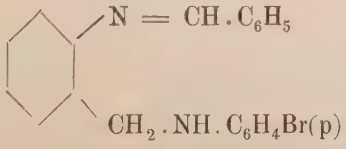
Der Smp. dieses Salzes wurde bei 138° C gefunden.

Die Stickstoff- und Kohlenwasserstoffbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

0,1860 gr Substanz gaben 0,3870 gr CO_2 und 0,0815 gr H_2O; 0,229 gr Substanz gaben 15,5 cbcm N bei 737 mm Barometerstand und 16° C.

Berechnet für $(C_{15}H_{15}ON_2Br)$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	56,43	56,73	— %
H	4,70	4,86	— %
N	8,77	—	8,63%

Condensation des o-Amidobenzylparabromanilins mit Benzaldehyd.

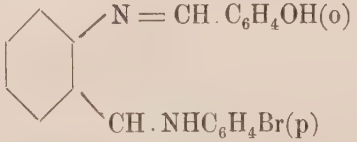


Gleiche Moleküle des Aldehyds und der Base in nicht zu wenig absolutem Alkohol gelöst, wurden in einem Kölbchen zusammengebracht und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die Ausscheidung von sehr schönen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche schon während der Hitze anfing, fand beim Erkalten fast quantitativ statt. Dieselben wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und zeigten einen Smp. von 122°. Die Krystalle sind in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich, weniger in Aether, schwer löslich in Ligroin, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. In gewöhnlichem Alkohol sind sie schwer löslich, beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit, ohne dass sich Krystalle ausscheiden.

Analyse: 0,1795 gr Substanz gaben 0,4315 CO_2 und 0,0760 H_2O; 0,2165 gr Substanz gaben 14,6 cbcm N bei 740 mm Barometerstand und 16° C.

Berechnet für $(C_{20}H_{17}N_2Br)$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	65,75	65,57	— %
H	4,65	4,71	— %
N	7,67	—	7,65 %.

Condensation des o-Amidobenzylparabromanilins mit Salicylaldehyd.

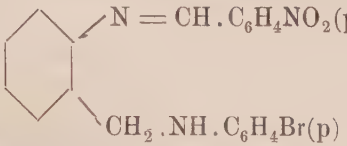


Ein Molekül der Base wurde mit einem Molekül des Aldehyds unter Zusatz von absolutem Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf von einer Stunde schieden sich schon gelbe Krystalle aus. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei. Die Krystalle stellten regelmässige gelbe Prismen dar, welche sich zusammenlagerten. Ihr Smp. lag bei 143—144°, nachdem sie aus Alkohol umkrystallisirt waren. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform sind sie leicht löslich, in Ligroin und Eisessig etwas schwerer.

Analyse: 0,2110 gr Substanz gaben 0,4870 gr CO_2 und 0,0850 gr H_2O; 0,2180 Substanz gaben 14,8 cbcm N bei 740 mm Barometerstand und 24° C.

Berechnet für $(C_{20}H_{17}ON_2Br)$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	62,99	62,93	— %
H	4,46	4,47	— %
N	7,34	—	7,40 %

Condensation des o-Amidobenzylparabromanilins mit p-Nitrobenzaldehyd.

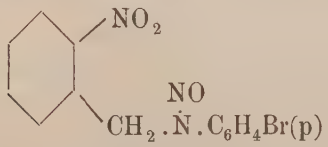


Gleiche Moleküle der Base und des Aldehyds wurden in Alkohol gelöst und längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Alsbald fanden Abscheidungen statt zum Theil harziger Natur, zum Theil braune Krystalle, welche aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. In Eisessig und Benzol sind dieselben ziemlich löslich, schwer löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in Ligroin und Wasser unlöslich. Der Smp. wurde bei 144° C gefunden.

Analyse: 0,1630 gr Substanz gaben 0,3495 CO_2 und 0,0582 H_2O; 0,1632 gr Substanz gaben 15,8 cbcm N bei 738 mm Barometerstand und 20° C.

Berechnet: für ($C_{20}H_{16}N_3O_2Br$)		Gefunden:	
		I	II.
C	58,43	58,47	— %
H	3,92	3,96	— %
N	10,47	—	10,75 %

o-Nitrobenzylparabromphenylnitrosamin.



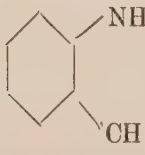
Salzsaures o-Nitrobenzylparabromanilin wurde in Alkohol gelöst und unter Umschütteln auf 10° abgekühlt, damit sich die sich ausscheidenden Krystalle feiner vertheilten. Es wurde nun etwas mehr als die berechnete Menge Na-

triumnitrit in Wasser gelöst, die Lösung ebenfalls auf 10° abgekühlt und nun in kleinen Mengen zugegeben. Nach Zusatz von Wasser schied sich dann das Nitrosamin krystallinisch hellgelb ab. Die Ausbeute war fast quantitativ. Aus wenig Alkohol umkrystallisirt, stellte es mikroskopisch kleine Täfelchen dar, welche den Smp. 107° besassen. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform zeigten sie sich leicht löslich, in Ligroin schwer löslich.

Analyse: 0,1840 gr Substanz gaben 0,3160 gr CO_2 und 0,0525 gr H_2O; 0,185 gr Substanz gaben 20,2 cbcm N bei 741 mm Barometerstand und 20° C.

Berechnet: für $(C_{13}H_{10}O_3N_3Br)$		Gefunden:	
		I.	II.
C	46,42	46,83	— %
H	2,97	3,17	— %
N	12,50	—	12,17 %

o-Amidobenzylparabromphenylhydrazin.



Um diesen Körper zu erhalten, wurden 10 gr Nitrosamin in einer Mischung von 150 gr Alkohol und 30 gr Eisessig gelöst und diese Lösung in 100 gr Alkohol, welcher mit 30 gr Zinkstaub versetzt war, allmählich eingetragen. Dabei wurde die Temperatur auf 10—15° C gehalten. Nach zweistündigem Stehen wurde mit Wasser zur Lösung des Zinkacetats versetzt und vom Zinkstaub abfiltrirt. Bei weiterem Wasserzusatz zu dem Filtrat schied sich nun ein Theil des Hydrazins schon krystallinisch ab, vollständig wurde es mit Natronlauge ausgeschieden, in

deren Ueberschuss sich das gefällte Hydroxyd wieder löste. Das Hydrazin wurde nun abfiltrirt und betrug die Ausbeute etwa 60%.

Bei einem anderen Versuch wurde nach der Reduction zunächst, um ein Theil des Alkohols zu entfernen, auf ein Drittel abgedampft, dann mit Wasser und Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute war jedoch bei diesem Verfahren nur gering, da sich ein grosser Theil des Reactionsproduktes verharzte. Das aus Alkohol umkrystallisirte Hydrazin stellte weisse rhomböedrische Täfelchen dar, deren Smp. bei 119—120° gefunden wurde; dieselben zeigten sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich, in Ligroin schwer löslich.

Analyse: 0,1968 gr Substanz gaben 0,3865 CO_2 und 0,0835 H_2O; 0,3030 Substanz gaben 39,5 cbcm N bei 739 mm Barometerstand und 22° C.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_3Br$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	53,43	53,55	—
H	4,79	4,72	—
N	14,37	—	14,34.

Versetzt man gleiche Moleküle dieses Hydrazins in wenig Alkohol gelöst mit einer heissen concentrirten wässerigen Lösung gleicher Moleküle Oxalsäure, so scheidet sich das oxalsaure Salz des Hydrazins langsam in nadelförmigen weissen Krystallen ab. Reiben mit dem Glasstab befördert die Abscheidung. Mit Aether wurde ausgewaschen und lag der Smp. nach dem Trocknen bei 135°. Aus Aether krystallisirt das Salz in mikroskopisch kleinen, zu Wärzchen vereinigten Nädelchen. Dieselben sind in Alkohol und Aether schwer löslich, in Eisessig ziemlich löslich, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin unlöslich. In Wasser sind sie unlöslich und dissoziiren beim Erwärmen,

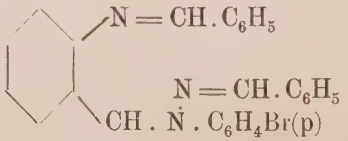
was daran erkannt wurde, dass beim Schütteln mit Aether die Base sofort von letzterem Lösungsmittel aufgenommen wurde.

Analyse: 0,1923 gr Substanz gaben 0,3310 CO_2 und 0,0764 H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_3BrO_4$:		Gefunden:
C	47,12	46,94 %
H	4,18	4,41 %

Das salzsaure Salz wurde erhalten, indem zu einer Auflösung von Hydrazin in Aether alkoholische Salzsäure gegeben wurde. Es fiel sofort in weissen Flocken aus. Dieselben waren jedoch so hygroskopisch, dass eine Bestimmung nicht ausgeführt werden konnte.

Condensation des o-Amidobenzylparabromphenylhydrazins mit Benzaldehyd.

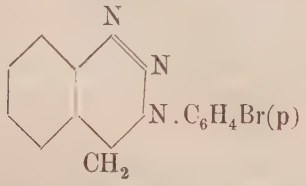


Zu einem Molekül Hydrazin in wenig Alkohol gelöst, wurden zwei Moleküle Benzaldehyd zugesetzt, worauf ungefähr eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden dann längliche farblose Prismen erhalten, deren Smp. bei 171° gefunden wurde. Sie sind in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Analyse: 0,2077 gr Substanz gaben 0,5250 CO_2 und 0,0910 H_2O; 0,1990 gr Substanz gaben 16,9 cbcm N bei 734 mm Barometerstand und 22° C.

Berechnet für $C_{27}H_{22}N_3Br$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	69,23	68,94	—
H	4,70	4,87	—
N	8,97	—	9,28.

β-Phenparabromphenyldihydrotriazin.



Um diese Base darzustellen, wurde zunächst das o-Amidobenzylparabromanilin in den Bereich der Untersuchung gezogen. Das salzsaure Salz desselben wurde in ungefähr der dreissigfachen Menge Wasser gelöst; die Lösung wurde auf 0° abgekühlt und dann unter guter Kühlung die wässerige Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem alles Nitrit eingetragen war, schied sich ein gelbes Produkt aus, worauf die Flüssigkeit mehrmals mit Aether ausgeschüttelt wurde. Alsdann wurde mit geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und die grösste Menge des Aethers abdestillirt. Beim Abdunsten der zurückbleibenden Flüssigkeit schied sich dann am Rande des Gefässes ein in Nadeln krystallisirendes Produkt aus, während die Hauptmenge des Reaktionsproduktes in glänzenden goldgelben Blättchen erhalten wurde; jedoch war auch die Ausbeute an diesem Produkt nur gering.

Ein verhältnissmässig besseres Resultat wurde auf folgende Weise erzielt. Eine ganz geringe Menge (0,05 bis 0,1 grm) salzsaure Amidobase wurde in 10 grm absolutem Alkohol gelöst. Desgleichen die ungefähr berechnete Menge Amylnitrit in 5 grm Alkohol. Beide Flüssigkeiten wurden

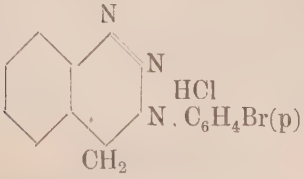
auf 0° abgekühlt und die zweite zur ersten schnell in kleinen Portionen zugegeben. Dann wurde das Gemisch sofort bis zum Kochen erhitzt und währenddessen so lange Wasser in kleinen Portionen zugespritzt, bis eine schwache Abscheidung entstand. Beim plötzlichen Abkühlen der Flüssigkeit schied sich dann das Triazin in prächtigen, glänzenden, hellgelben Blättchen ab. Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper schmolz bei 164°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich, in Ligroin schwerer löslich und fast unlöslich in Wasser.

Analyse: 0,2045 grm Substanz gaben 0,4069 CO_2 und 0,0645 H_2O; 0,1170 grm Substanz gaben 15,2 cbcm N bei 741 mm Barometerstand und 20° C.

Berechnet für ($C_{13}H_{10}N_3Br$):		Gefunden:	
		I.	II.
C	54,18	54,32	—
H	3,47	3,50	—
N	14,58	—	14,48.

Nunmehr wurde versucht, das Triazin auch aus o-Amidobenzylparabromphenylhydrazin, beziehungsweise aus dem salzsauren Salz desselben darzustellen. Die salzsaure wässerige Lösung der Base wurde in derselben Weise, wie beim salzsauren o-Amidobenzylparabromanilin angegeben mit Natriumnitrit behandelt. Es schied sich jedoch auch hier beim Abdunsten des Aethers neben dem obenangeführten Nebenprodukt nur wenig Triazin ab. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf oxalsaures Hydrazin wurde nur ein amorphes gelbes Produkt erhalten. Auch durch Einwirkung von Amylnitrit auf die Hydrazinbase wurde kein Triazin gewonnen.

Salzsaures Salz des β-Phenparabromphenyldihydrotriazins.



Das β-Phenparabromphenyldihydrotriazin liefert in Aether gelöst und mit alkoholischer Salzsäure — unter Vermeidung eines Ueberschusses — versetzt, ein in gelben Flocken ausfallendes, salzsaures Salz Dieselben wurden mit Aether ausgewaschen und dann getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 105—106° C., und zwar fand das Schmelzen unter lebhafter Gasentwicklung statt. In Wasser dissoziiert das Salz sofort. In Alkohol ist es sehr leicht löslich, ferner löslich in Eisessig und Chloroform.

Die Salzsäurebestimmung ergab folgende Zahlen: 0,235 grm Substanz gaben 0,0995 AgCl = 0,0253 HCl.

Berechnet für ($C_{13}H_{11}N_3BrCl$):	Gefunden:
HCl 11,20	10,76%

β-Phenparabromphenyldihydrotriazinpikrat.

$C_{13}H_{10}BrN_3 . C_6H_3N_3O_7$.

Versetzte man eine heisse concentrirte Lösung des β-Phenparabromphenyldihydrotriazins mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung, so schied sich das Pikrat beim Erkalten in Form von orangerothen, zu Warzen vereinigten Nädelchen ab, die bei 106° unter gleichzeitigem Verpuffen schmolzen. In Wasser unlöslich, zersetzen sie sich beim Erwärmen mit diesem. In Chloroform sind sie leicht löslich, dagegen schwer in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, in Eisessig sind sie ziemlich, in Ligroin fast unlöslich.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat: 0,1065 grm Substanz gaben 15,2 cbcm N bei 745 mm Barometerstand und 21° C.

	Berechnet für $(C_{19}H_{13}O_7N_6Br)$:	Gefunden:
N	16,24	15,92%

Platindoppelsalz.

$(C_{13}H_{10}N_3Br.HCl)_2PtCl_4$.

Es wurde eine concentrirte alkoholische schwachsalzsaure Lösung von Triazin mit einer kalten Lösung von Platinchlorid zusammengebracht, wobei das Doppelsalz in dunkelgelben Nadeln ausfiel. Dieselben wurden mit Alkohol, in dem sie schwer löslich sind, ausgewaschen. Beim Erhitzen schwärzen sie sich und schmelzen bei 191° unter Gasentwicklung.

Bei der Platinbestimmung wurde zunächst auf dem Wasserbade mit Salzsäure erwärmt, um eine langsamere Zersetzung herbeizuführen, da beim direkten Erhitzen lebhafte Verpuffung stattfindet und ein Verlust an Substanz zu befürchten war; es wurden folgende Zahlen erhalten: 0,2380 grm Substanz gaben 0,0470 Pt.

	Berechnet für $(C_{26}H_{21}N_6Br_2Cl_6Pt)$:	Gefunden:
Pt	19,94	19,74%.

Golddoppelsalz.

$(C_{13}H_{10}N_3Br.HCl)_2AuCl_3$.

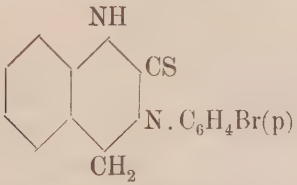
In ähnlicher Weise wurde ein Golddoppelsalz erhalten, indem zu einer alkoholischen Lösung von Triazin, welchem einige Tropfen alkoholische Salzsäure zugefügt waren, etwas Goldchloridlösung zugegeben wurde. Die Lösung färbte sich braun, und auf Zusatz von etwas Wasser fiel das Golddoppelsalz in mikroskopisch kleinen dunkelbraunen Nädelchen aus. Mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet,

zeigten dieselben einen Smp. von 108—109°. In Alkohol sind sie schwer löslich.

Die Goldbestimmung, die in derselben Weise ausgeführt wurde wie die Platinbestimmung, gab folgendes Resultat: 0,1410 grm Substanz gaben 0,0290 Au.

	Berechnet für $(C_{26}H_{21}N_6Br_2Cl_5Au)$:	Gefunden:
Au	20,63	20,56%

p-Bromphenyltetrahydrothiochinazolin.



o-Amidobenzylparabromanilin wurde mit Schwefelkohlenstoff zehn Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskübler erhitzt. Die beim Abdunsten des Schwefelkohlenstoff zurückbleibenden Krystalle zeigten sich als unveränderte Base, deren Smp. sie besassen, auch konnte in ihnen kein Schwefel nachgewiesen werden.

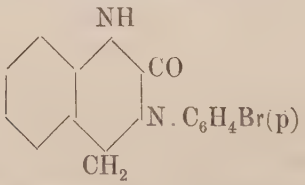
Ein zweiter Versuch wurde dann in der Weise angestellt, dass o-Amidobenzylparabromanilin mit der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff vierundzwanzig Stunden lang im geschlossenen Rohr im Wasserbadschiessofen erhitzt wurde. Dass jetzt eine Reaktion stattgefunden hatte, wurde daran erkannt, dass beim Oeffnen des Rohrs ein starker Druck wahrgenommen wurde, indem reichliche Schwefelwasserstoffbildung stattgefunden hatte, während der Inhalt des Rohres blätterig silberglänzend krystallinisch erstarrt war. Durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol wurden weisse, lange, vierseitige Prismen erhalten, deren Smp. bei 234° C. lag. Als gutes Lösungsmittel für diese Verbindung zeigte sich Amylalkohol. Der Körper ist im Uebrigen in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Analyse: 0,1755 gr Substanz gaben 0,337 CO_2 und 0,0535 H_2O, 0,235 gr Substanz gaben 18,3 cbcm N bei 737 mm Barometerstand und 19° C. 0,3040 gr Substanz gaben 0,2230 $BaSO_4$ = 0,03065 S.

Berechnet für $(C_{14}H_{11}N_2SBr)$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	52,63	52,37	—	—
H	3,44	3,38	—	—
N	8,77	—	8 67	—
S	10,02	—	—	10,07.

Das p-Bromphenyltetrahydrothiochinazolin wurde dann auch noch auf einfachere Weise dargestellt in folgender Art. o-Amidobenzylparabromanilin wurde in etwa der sechsfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, sodann etwas alkoholisches Kali in kleinen Portionen zugegeben. Nach einiger Zeit schieden sich glänzende Kryställchen in reichlicher Menge ab, welche ebenfalls den Smp. 234° C. hatten. Auch die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie bei dem in den Schiessröhren gewonnenen Produkt.

p-Bromphenyltetrahydroketochinazolin.



Es war nun interessant zu erfahren, ob der Schwefel des p-Bromphenyltetrahydrothiochinazolins sich nicht durch Sauerstoff ersetzen liesse. Zu diesem Zwecke wurde Thiochinazolin in Alkohol gelöst, dann mit der doppelten Menge frischgefälltem Quecksilberoxyd versetzt und acht Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Quecksilberoxyd veränderte sich dabei nicht,

wie sich an der bleibenden hellgelben Färbung erkennen liess, und konnte mithin auch keine Reaction eingetreten sein.

Nunmehr wurde Thiochinazolin mit etwa der fünfzehnfachen Menge absolutem Alkohol und der doppelten Menge frischgefälltem Quecksilberoxyd drei Stunden lang im geschlossenen Rohr bis 150° C erhitzt. Das Quecksilberoxyd hatte sich jetzt zum grössten Theil in schwarzes Sulfid verwandelt, von welchem heiss abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat schied sich dann schon während des Erkaltens ein gelbliches Produkt aus, und weitere Mengen desselben dann auf Zusatz von Wasser, jedoch waren die sich später ausscheidenden Kryställchen weiss und von anderer Krystallform. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden die beiden Produkte von einander getrennt. Das zuerst ausgefallene Produkt war, wie die Analyse ergab, p-Bromphenyltetrahydroketochinazolin; es stellte kleine schwachgelbe Blättchen dar, welche den Smp. 226—227° C zeigten. Dieselben waren in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer löslich, leichter in Eisessig, Benzol und Chloroform.

Analyse: 0,1577 gr Substanz gaben 0,3185 CO_2 und 0,0540 H_2O.

Berechnet für ($C_{14}H_{11}N_2OBr$):		Gefunden:
C	55,44	55,09 %
H	3,63	3,80 %

Das andere später ausgefallene Produkt, welches aus mikroskopisch kleinen, federförmig zusammengelagerten Kryställchen bestand, war in Alkohol leicht löslich. Der Smp. lag bedeutend niedriger, bei 90—91° C. Das Ergebniss der Elementaranalyse liess jedoch mit Bestimmtheit keine Formel aufstellen, und musste die weitere Untersuchung des Körpers aus Mangel am Substanz — dieselbe entsteht nur in sehr geringer Menge — unterbleiben.

Nachdem so das p-Bromphenyltetrahydroketochinazolin dargestellt war, lag es nahe, seine Gewinnung auch direkt aus o-Amidobenzylparabromanilin vermittelst Phosgen zu versuchen. Zu diesem Zweck wurde Amidobase in der hundertfachen Menge Aether gelöst und die berechnete Menge einer 20% Lösung von Phosgen in Toluol zugegeben. Die Flüssigkeit trübte sich sofort infolge Ausscheidung von salzsaurer Amidobase, welche nebenbei durch die bei der Reaction freiwerdende Salzsäure entsteht. Zur Lösung derselben wurde Wasser zugegeben und nunmehr diese Lösung von dem Aether getrennt. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung schieden sich weissgelbe Blättchen neben einem öligen Nebenprodukt aus. Diese Blättchen wurden nun aus Eisessig umkrystallisirt und so in schönen weissen quadratischen Kryställchen erhalten. Dieselben zeigten sich sowohl durch den Smp. 226° C, als auch in den Löslichkeitsverhältnissen als vollständig identisch mit aus oben beschriebenen Thiochinazolin dargestellten Ketochinazolin.